

5

L12 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1990-351956 [47] WPIDS

DNN N1990-268804 DNC C1990-152860

TI Composite film contg. thermotropic liq. crystal polymer layer - also contg. thermoplastic polymer layer, useful for packaging.

DC A23 A92 A94 P73 Q34

PA (DAIL) DAICEL CHEM IND LTD

CYC 1

PI JP 02253948 A 19901012 (199047)* 12p <--
JP 2810094 B2 19981015 (199846) 9p

ADT JP 02253948 A JP 1989-77424 19890328; JP 2810094 B2 JP 1989-77424 19890328

FDT JP 2810094 B2 Previous Publ. JP 02253948

PRAI JP 1989-77424 19890328

AN 1990-351956 [47] WPIDS

AB JP 02253948 A UPAB: 19930928

A composite film is composed of a liq. crystal polymer layer (1a), (1b), (1c), contg. a thermotropic liq. crystal polymer, and a thermoplastic polymer layer (2a), (2b), (2c), contg. a modified polyolefin.

One or both of the front and back layers of the film is formed with the thermoplastic polymer layer. The thermoplastic polymer layer has heat-seal properties or hot melt adhesive properties.

USE/ADVANTAGE - As packaging films for foodstuffs to be retorted and cooked with electronic ranges, oil-cooked foods, chemicals, cosmetics, and perfumes. This film is superior in mechanical strength, heat resistance, gas barrier property, and adhesive property.

0/5

5

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-253948

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月12日

B 32 B 27/36

1 0 5

7016-4F

6804-4F

6804-4F

6902-3E

// B 65 D 65/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全12頁)

⑮ 発明の名称 複合フィルム

⑯ 特 願 平1-77424

⑰ 出 願 平1(1989)3月28日

⑱ 発 明 者 隅 田 克 彦 兵庫県姫路市網干区新在家940

⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 畝田 充生

明 細 書

1. 発明の名称

複 合 フ ィ ル ム

2. 特許請求の範囲

1. サーモトロピック液晶性ポリマーを含有する液晶性ポリマー層と、変性ポリオレフィン含有する熱可塑性ポリマー層とで構成されていることを特徴とする複合フィルム。

2. 表裏層のうち少なくとも一方の層が、熱可塑性ポリマー層で構成されている請求項1記載の複合フィルム。

3. 熱可塑性ポリマー層が、ヒートシール性を有する請求項2記載の複合フィルム。

4. 熱可塑性ポリマー層が、ホットメルト接着性を有する請求項2記載の複合フィルム。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、液晶性ポリマーを構成要素とし包装用フィルム等として好適な複合フィルムに関する。

[従来の技術と発明が解決しようとする課題]

近年、被包装体の種類が拡大するにつれて、用途に応じた種々の包装用フィルムが開発されている。例えば、包装用フィルムとして、高強度フィルム、高弾性フィルム、柔軟性フィルム、接着性フィルム、透明性フィルム、導電性フィルム、遮光性フィルム、ガスバリアー性フィルム、耐熱性フィルム、耐薬品性フィルムや、これらを複合化した複合フィルム等が知られている。しかしながら、これらの包装用フィルムは、それぞれ構成ポリマーの特性が著しく異なるため、用途に応じて使い分けされており、1つのフィルムで複数の特性を同時に満足するのが困難である。

一方、エンジニアプラスチックの領域に属する液晶性ポリマーは、機械的性質、寸法安定性、耐熱性、化学的安定性、ガスバリアー性等に優れる。他、電気的性質も良好であるため、種々の要求性能を満足するフィルム用原料ポリマーとして注目されている。しかしながら、この液晶性ポリマーは、例えばポリテトラフルオロエチレン等と同様に、接着性が十分でないため、フィルム化しても

その用途が著しく制限される。

従って、本発明の目的は、液晶性ポリマーを構成要素としながらも、優れた接着性を有し、種々の用途に使用できる複合フィルムを提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明者らは鋭意研究の結果、液晶性ポリマーに対して優れた接着性を有するポリマーを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、サーモトロピック液晶性ポリマーを含有する液晶性ポリマー層と、変性ポリオレフィンを含有する熱可塑性ポリマー層とで構成された複合フィルムにより、上記課題を解決するものである。

本明細書において、液晶性ポリマーとは、加熱によって軟化流動し成形可能となり、かつ熔融時に複屈折を有する異方性熔融相を示すサーモトロピック液晶ポリマーとその組成物を意味する。

またフィルムとは、当該技術分野でシート等と呼ばれることのある比較的薄く、実質的に平らな構造物全てを含む意味に用いる。

v) 構成成分(1)と(5)とからなるポリチオールエステル、

vi) 構成成分(1)と(4)と(5)とからなるポリチオールエステル、

vii) 構成成分(1)と(3)と(5)とからなるポリエステルアミド、

viii) 構成成分(1)と(2)と(3)と(5)とからなるポリエステルアミド

等の組合せとして選択される。

なお、上記成分の組合せの範疇には含まれないが、かかる液晶性ポリマーには芳香族ポリアゾメチンが含まれ、具体例としてはポリ(ニトリロー2-メチル-1, 4-フェニレンニトリロエチリジン-1, 4-フェニレンエチリジン)、ポリ(ニトリロー2-メチル-1, 4-フェニレンニトリロメチリジン-1, 4-フェニレンメチリジン)、及びポリ(ニトリロー2-クロロ-1, 4-フェニレンニトリロメチリジン-1, 4-フェニレンメチリジン)などが挙げられる。

更に上記成分の組合せの範疇には含まれないが、

上記の液晶性ポリマーとしては、下記の構成成分等からなるポリマーが挙げられる。

(1) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸の一種又は二種以上

(2) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールの一種又は二種以上

(3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸の一種又は二種以上

(4) 芳香族チオールカルボン酸の一種又は二種以上

(5) 芳香族ジチオール、芳香族チオールフェノールの一種又は二種以上

(6) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの一種又は二種以上。

上記構成成分からなる液晶性ポリマーとしては、

i) 構成成分(1)と(2)とからなるポリエステル、

ii) 構成成分(3)からなるポリエステル、

iii) 構成成分(1)と(2)と(3)とからなるポリエステル、

iv) 構成成分(4)からなるポリチオールエステル、

かかる液晶性ポリマーにはポリエステルカーボネートが含まれる。このポリマーは本質的には4-オキシベンゾイル単位、ジオキシフェニル単位、ジオキシカルボニル単位及びテレフタロイル単位を含んでいる。

前記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-トリフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシブタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4, 4'-ジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-3, 3'-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 6-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；芳香族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、例えば、クロロテレフタル酸、ジクロロテレフタル酸、プロモテレフタル酸、メ

チルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、エチルテレフタル酸、メトキシテレフタル酸、エトキシテレフタル酸等が挙げられる。

脂環族ジカルボン酸としては、トランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、シス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；脂環族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、例えば、トランス-1, 4-(1-メチル)シクロヘキサンジカルボン酸、トランス-1, 4-(1-クロロ)シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。

芳香族ジオールとしては、ヒドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシトリフェニル、2, 6-ナフタレンジオール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、1, 6-ナフタレンジオール、2, 2-ビス(4-

-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン等の芳香族ジオール；芳香族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、例えば、クロロヒドロキノン、メチルヒドロキノン、1-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、4-クロレゾルシン、4-メチルレゾルシン等が挙げられる。

脂環族ジオールとしては、トランス-1, 4-シクロヘキサンジオール、シス-1, 4-シクロヘキサンジオール、トランス-1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トランス-1, 3-シクロヘキサンジオール、シス-1, 2-シクロヘキサンジオール、トランス-1, 3-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール；脂環族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、例えば、トランス-1, 4-(1-メチル)シクロヘキサンジオール、トランス-1, 4-(1-クロロ)シクロヘキサンジオール等が挙げ

られる。

脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の直鎖状又は分岐状脂肪族ジオールが挙げられる。

芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸；芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、例えば、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-メチル-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフトエ酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 3-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシ

安息香酸、2, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5, 7-ジクロロ-2-ナフトエ酸等が挙げられる。

芳香族メルカプトカルボン酸としては、4-メルカプト安息香酸、3-メルカプト安息香酸、6-メルカプト-2-ナフトエ酸、7-メルカプト-2-ナフトエ酸等が挙げられる。

芳香族ジチオールとしては、ベンゼン-1, 4-ジチオール、ベンゼン-1, 3-ジチオール、ナフタレン-2, 6-ジチオール、ナフタレン-2, 7-ジチオール等が挙げられる。

芳香族メルカプトフェノールとしては、4-メルカプトフェノール、3-メルカプトフェノール、2-メルカプトフェノール等が挙げられる。

芳香族ヒドロシアミン、芳香族ジアミンとしては、4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、1, 4-フェニレンジアミン、

N-メチル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノフェニルスルフィド(チオジアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 5-ジアミノトルエン、4, 4'-エチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェノキシエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(メチレンジアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(オキシジアニリン)等が挙げられる。

上記各構成成分からなる前記ポリマーIないしVIII)は、構成成分及びポリマー中の組成比、シークエンス分布によっては、溶融時に複屈折を有し

ないものも存在するが、本発明で用いられるポリマーは上記ポリマーのうち溶融時に複屈折を有するものに限られる。

本発明で用いられる液晶性ポリマーは、従来公知の方法で製造することができる。

本発明で好適に用いられる完全芳香族ポリマーは、一般溶剤には実質的に不溶である傾向を示し、従って、溶液加工には不向きである。しかしながら、これらのポリマーは通常の溶融加工法により容易に加工することができる。なお、特に好ましい完全芳香族ポリマーはペンタフルオロフェノールにはいくらか可溶である。

本発明で使用される液晶性ポリマーは、成膜性等を損わない範囲で適宜の分子量を有していてもよい。例えば、好適な完全芳香族ポリエステルは、通常重量平均分子量が約2,000~200,000、好ましくは約10,000~50,000、特に好ましくは約20,000~25,000である。また好適な完全芳香族ポリエステルアミドは、通常、分子量が約5,000~50,000、好ましくは約10,000~30,000、例えば、15,0

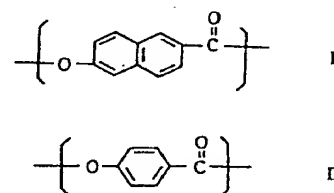
00~17,000である。分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーならびにその他のポリマーの溶融形成を伴わない標準的測定法、例えば圧縮成形フィルムについて赤外分光法により末端基を定量することにより実施できる。またペンタフルオロフェノール溶液にして光散乱法を用いて分子量を測定することもできる。

上記の完全芳香族ポリエステルアミドは、温度60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%濃度で溶解したときに、少なくとも約2.0dl/g、例えば約2.0~10.0dl/gの対数粘度(1.V.)を一般に示す。

特に好ましい異方性溶融相を形成するポリエステルは、6-ヒドロキシ-2-ナフトイル、2, 6-ジヒドロキシナフタレン及び2, 6-ジカルボキシナフタレン等のナフタレン部分単位を約10モル%以上の量で含有する。好ましいポリエステルアミドは、上記ナフタレン部分と、4-アミノフェノール又は1, 4-フェニレンジアミンからなる部分との反復単位を含有するものである。具

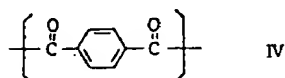
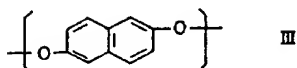
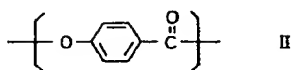
体的には以下の通りである。

(A) 本質的に下記反復単位I及びIIからなるポリエステル；



このポリエステルは、単位Iを約10~90モル%及び単位IIを約10~90モル%含有する。一態様において単位Iは約65~85モル%(例えば、約75モル%)の量まで存在する。他の態様において、単位IIは約15~35モル%、好ましくは約20~30モル%の低濃度の量で存在する。また環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれた置換基で置換されていてもよい。

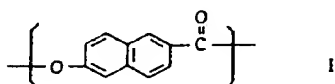
(B) 本質的に下記の反復単位 II、III 及び IV からなるポリエステル；



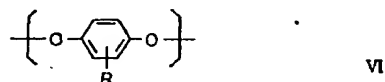
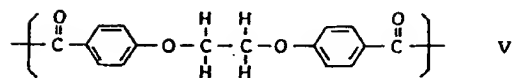
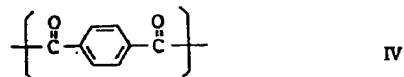
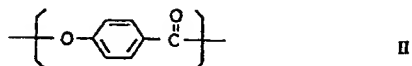
このポリエステルは単位 II を約 30～70 モル % 含有する。このポリエステルは、好ましくは、単位 II を約 40～60 モル %、単位 III を約 20～30 モル % 及び単位 IV を約 20～30 モル % 含有する。また環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数 1～4 のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。

～18 モル % 及び単位 VI を約 20～40 モル % 含有する。このポリエステルは、好ましくは、単位 II を約 35～45 モル %、単位 IV を約 15～25 モル %、単位 V を約 10～15 モル % 及び単位 VI を約 25～35 モル % 含有する。ただし、単位 IV と V の合計モル濃度は単位 VI のモル濃度に実質的に等しい。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。この完全芳香族ポリエステルは、温度 60℃ でペンタフルオロフェノールに 0.3 W/V % の濃度で溶解したとき、少なくとも 2.0 d l/g、例えば 2.0～10.0 d l/g の対数粘度を一般に示す。

(D) 本質的に下記反復単位 I、II、VII 及び VIII からなるポリエステル；

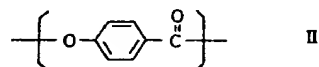


(C) 本質的に下記反復単位 II、IV、V 及び VI からなるポリエステル；



(式中、R はメチル基、クロロ、ブromoまたはこれらの組み合わせを意味し、芳香環上の水素原子に対する置換基である)

このポリエステルは、単位 II を約 20～60 モル %、単位 IV を約 5～35 モル %、単位 V を約 5



一般式 $\text{O} - \text{Ar} - \text{O}$ VII

(式中、Ar は少なくとも 1 個の芳香族環を含む 2 価基を意味する) で示されるジオキシアリール単位



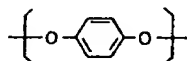
(式中、Ar は前記に同じ) で示されるジカルボキシアリール単位

このポリエステルは、単位 I を約 20～40 モル %、単位 II を 10 モル % を越え、約 50 モル % 以下、単位 VII を 5 モル % を越え、約 30 モル % 以下、及び単位 VIII を 5 モル % を越え、約 30 モル % 以下の量で含有する。このポリエステルは、好ましくは、単位 I を約 20～30 モル %、例えば、約 25 モル %、単位 II を約 25～40 モル %、例えば、約 35 モル %、単位 VII を約 15～25 モル %、例えば、約 20 モル %、及び単位 VIII を約 15

～25モル%、例えば、約20モル%含有する。
また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれた置換基で置換されていてもよい。

単位VIIとVIIIは、ポリマー主鎖内でこれらの単位を両側の他の単位に結んでいる2価の結合が、1または2以上の芳香環上で対称的配置にある（例えば、ナフタレン環上に存在するときは互いにパラの位置か、または対角環上に配置されている）と言う意味で対称的であるのが好ましい。ただし、レゾルシノール及びイソフタル酸から誘導されるような非対称単位も使用できる。

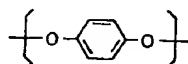
好ましいジオキシアリール単位VIIは



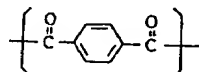
であり、好ましいジカルボキシアリール単位VIIIは

モル%含有する。さらに好ましくは、このポリエステルは、約60～80モル%の単位I、約10～20モル%の単位VII、及び約10～20モル%の単位VIIIを含有する。また環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基で置換されていてもよい。

好ましいジオキシアリール単位VIIは

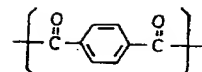


であり、好ましいジカルボキシアリール単位VIIIは



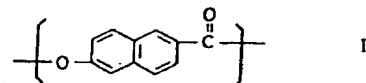
である。

(F) 本質的に下記反復単位I、IX、X及びVIIからなるポリエステルアミド；



である。

(E) 本質的に下記反復単位I、VII、VIIIからなるポリエステル；



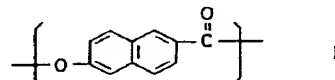
一般式 $\left\{ \text{O} - \text{Ar} - \text{O} \right\}$ VII

(式中、Arは前記に同じ)で示されるジオキシアリール単位

一般式 $\left\{ \text{O} = \text{C} - \text{Ar} - \text{C} = \text{O} \right\}$ VIII

(式中、Arは前記に同じ)で示されるジカルボキシアリール単位

このポリエステルは、単位Iを約10～90モル%、単位VIIを5～45モル%及び単位VIIIを5～45モル%の量で含有する。このポリエステルは、好ましくは単位Iを約20～80モル%、単位VIIを約10～40モル%及び単位VIIIを約10～40



一般式 $\left\{ \text{O} = \text{C} - \text{A} - \text{C} = \text{O} \right\}$ IX

(式中、Aは少なくとも1個の芳香環を含む2価基または2価トランス-シクロヘキサン基を意味する)で表わされる単位

一般式 $\left\{ \text{Y} - \text{Ar} - \text{Z} \right\}$ X

(式中、Arは前記に同じ。YはO、NHまたはNR、ZはNHまたはNRをそれぞれ意味し、Rは炭素数1～4のアルキル基またはアリール基を意味する)で表わされる単位

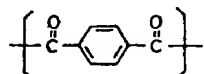
一般式 $\left\{ \text{O} - \text{Ar} - \text{O} \right\}$ VII

(式中、Arは前記に同じ)で表わされるジオキシアリール単位

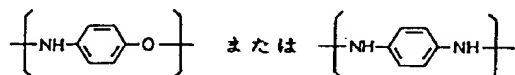
このポリエステルアミドは、単位Iを約10～90モル%、単位IXを5～45モル%、単位Xを5～45モル%、及び単位VIIを約0～40モル%の量で含有する。また環に結合している水素原子

の少なくとも一部は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基より置換されているともよい。

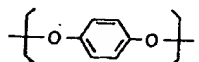
好ましいジカルボキシアリール単位Ⅹは



であり、好ましい単位Ⅹは



であり、好ましいジオキシアリール単位Ⅶは



である。

更に、本発明の異方性溶融相を形成するポリマーには、一つのポリマー鎖の一部が上記異方性溶

融加工可能なポリマー組成物は、①その他の異方性溶融相を形成するポリマー、②異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂、③熱硬化性樹脂、④低分子有機化合物、⑤無機物のうち少なくとも一種を含有していてもよい。なお、組成物中の異方性溶融相を形成するポリマーと他の成分とは熱力学的に相溶していてもよい。

上記②の熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリル系樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、BS樹脂、ポリウレタン、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニ

融相を形成するポリマーのセグメントから構成され、残りの部分が異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂のセグメントから構成されるポリマーも含まれる。

上記液晶性ポリマーは、通常、熱変形温度が80～400℃、好ましくは120～350℃程度であり、耐熱性に優れる。特に熱変形温度150～250℃の液晶性ポリマーは成膜性に優れるので好ましい。また弾性率 $1 \times 10^5 \text{ kgf/cm}^2$ 以上、引張り強度 2000 kgf/cm^2 以上であり、機械的特性にも優れる。また膜厚25 μm で、酸素ガス及び炭酸ガス透過性が $1.0 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{気圧}$ 以下、水蒸気透過率が約 $1.5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{気圧}$ 以下であり、ガスバリア性にも優れる。さらには、温度70℃、相対湿度96%で500時間放置しても0.003～0.02%程度しか変化せず、寸法安定性にも優れている。

上記液晶性ポリマーは、液晶性ポリマー層に少なくとも50重量%、好ましくは75重量%以上含有される。

トリル、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド等が含まれる。

上記③の熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アルキド樹脂等が含まれる。

上記④の低分子有機化合物としては、例えば、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に通常添加される物質、すなわち、可塑剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の耐侯・耐光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、発泡剤、更に、ジビニル系化合物、過酸化物や加硫剤等の架橋剤及び流動性や離型性の改善のための滑剤として使用される低分子有機化合物が含まれる。

さらに上記⑤の無機物としては、例えば、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に通常添加される物質、

すなわち、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維、ボロン繊維、アスベスト等の一般無機繊維、炭酸カルシウム、高分散性けい酸、アルミナ、水酸化アルミニウム、タルク粉、マイカ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、石英粉、けい砂、各種金属粉末、カーボンブラック、硫酸バリウム、焼石こう等の粉末物質及び炭酸けい素、ボロンナイトライトや窒化けい素等の無機化合物、ウイスキーや金属ウイスキー等が含まれる。

上記液晶性ポリマーを含有する液晶性ポリマー層の膜厚は特に制限されないが、通常、1～500 μ m、好ましくは10～250 μ m程度である。

また熱可塑性ポリマー層に含有される変性ポリオレフィンとは、上記液晶性ポリマー層に対して接着性を有するものであれば特に限定されない。この変性ポリオレフィンは、熔融状態及び冷却固化後でも液晶性ポリマー層に対して優れた接着性を示す。このような変性ポリオレフィンとしては、官能基が導入された変性ポリオレフィンが好ましい。官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、ア

ルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基等、特にカルボキシ基、グリシジル基、アルコキシシラン基が好ましい。これらの官能基は複数組合せてもよい。このような変性ポリオレフィンとしては、例えば、カルボキシ変性ポリオレフィン、グリシジル変性ポリオレフィン、アルコキシシラン変性ポリオレフィン、カルボキシ変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体、グリシジル変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アルコキシシラン変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体、カルボキシ変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、グリシジル変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、アルコキシシラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等が例示される。

なお、カルボキシ変性、グリシジル変性、アルコキシシラン変性とは、例えばアクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸又はその酸無水物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基を有する重合性不飽和化合物；メタクリロキシプロピルトリメトキシシ

ラン等のアルコキシシラン基を有する重合性不飽和化合物で変性したことを意味する。

これらの変性ポリオレフィンは、一種又は二種以上混合して使用される。また変性ポリオレフィンは、熱可塑性ポリマー層に少なくとも50重量%、好ましくは75重量%以上含有され、前記②の熱可塑性樹脂、④低分子有機化合物や粘着付与剤、ワックス等、⑤無機物等を含有していてもよい。

上記変性ポリオレフィンを含有する熱可塑性ポリマー層の膜厚は、接着性を損わない範囲であれば特に制限されないが、通常0.5～50 μ m程度で十分な接着性を確保できる。

本発明の複合フィルムは、従来慣用の方法、例えばドライラミネート法、押出しラミネート法、共押出し多層形成法等で形成することができる。なお、ラミネート加工に際しては、コロナ放電処理、スパッタリング処理、高周波処理、火炎処理、クロム酸処理、溶剤エッチング処理、アンダーコート処理等や、これらを組合せた表面処理を施し

てラミネートしてもよい。

さらには、本発明の複合フィルムは、ロール延伸、ベルト延伸、テンター延伸、チューブ延伸等の延伸手段により、適宜の倍率に一軸または二軸延伸されていてもよい。なお、液晶性ポリマー層及び熱可塑性ポリマー層のうち少なくとも一方が延伸されていればよい。

本発明の複合フィルムは、例えば第1図に示すように、液晶性ポリマー層(1a)と熱可塑性ポリマー層(2a)とが積層された二層構造であってもよく、第2図に示すように、液晶性ポリマー層(1b)の一方の面に複数の熱可塑性ポリマー層(2b)(12b)が形成されていてもよい。また第3図に示すように、液晶性ポリマー層(1c)の両面に熱可塑性ポリマー層(2c)(12c)が形成されていてもよく、第4図に示すように、液晶性ポリマー層(1d)の一方の面に複数の熱可塑性ポリマー層(2d)(12d)が形成され、他方の面に熱可塑性ポリマー層(22d)が形成されていてもよい。更には、第5図に示すように、複数の液晶性ポリマー層(1e)(11e)と複数の熱可塑

性ポリマー層(2e)(12e)とが交互に積層されている。
てもよい。

本発明の複合フィルムにおいて、液晶性ポリマー層と熱可塑性ポリマー層との積層形態は、図示の構造に限定されるものではなく、種々の形態で構成することができるが、複合フィルムの表裏層のうち少なくとも一方の層が、熱可塑性ポリマー層で構成されているのが好ましい。このような積層形態の複合フィルムでは、少なくとも一方の面に熱可塑性ポリマー層が存在するので、該熱可塑性ポリマー層同士を容易かつ強固に接着させることができる。

上記熱可塑性ポリマー層が、ヒートシール性やホットメルト接着性、特に高分子材料、金属材料及びガラスに対するホットメルト接着性を有すると、加熱、加圧により被包装体や被接着物を容易かつ確実に包装することができる。

また熱可塑性ポリマー層は、液晶性ポリマー層の全面に亘り形成されていてもよく、部分的に、例えば背貼り部等に対応する箇所に形成されてい

晶性ポリマーを構成要素としながらも、優れた接着性を有し、1つのフィルムで種々の用途に適用できる。

〔実施例〕

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

実施例 1

前記反復単位 I、II で構成されたポリエステル(A)からなる液晶性ポリマー(ポリプラスチック特製、商品名ベクトラ A900)のペレットを、通常の T ダイ押出機を用いて厚み 40 μ m のフィルムに成形した。この液晶性ポリマーフィルムの表面をコロナ放電処理し、グリシジル変性エチレン-酢酸ビニル共重合体(住友化学工業特製、商品名ボンファースト 7B)を押出しラミネート法で膜厚 15 μ m にラミネートすることにより、第 1 図に示すように液晶性ポリマー層(1a)の片面に熱可塑性ポリマー層(2a)が積層された構造の複合フィルムを作製した。

実施例 2

てもよい。

また液晶性ポリマー層の表面にはメッキ処理等が施されている。

本発明の複合フィルムは、機械的性質、耐熱性、ガスバリアー性、寸法安定性、化学的安定性、耐薬品性及び電気的特性等に優れた液晶性ポリマー層と、接着性に優れた熱可塑性ポリマー層とで構成されているため、種々の被包装物の個装、内装、外装、製袋用フィルムとして使用でき、1つのフィルムで種々の内容物を保護することができる。例えば、レトルト食品、電子レンジ用食品等の食品用包装材、油性調理材料の包装材、薬品用包装材、化粧品用包装材、芳香性物質の保香性包装材等の他、例えば、机、実験台等の保護フィルム等の種々の用途に使用できる。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明の複合フィルムによれば、サーモトロピック液晶性ポリマーを含有する液晶性ポリマー層と、変性ポリオレフィンを含有する熱可塑性ポリマー層とで構成されているので、液

実施例 1 のグリシジル変性エチレン-酢酸ビニル共重合体に代えて、アルコキシシラン変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体(三井デュボン特製、商品名 H P R A S 252)を用いる以外、上記実施例 1 と同様にして、膜厚 40 μ m の液晶性ポリマーフィルムからなる液晶性ポリマー層(1a)と、膜厚 15 μ m の熱可塑性ポリマー層(2a)とが積層された第 1 図に示す構造の複合フィルムを作製した。

実施例 3

実施例 1 のグリシジル変性エチレン-酢酸ビニル共重合体に代えて、グリシジル変性ポリエチレン(日本石油化学特製、レクスパール J-370)を用い、通常の共押出し機を用いて、膜厚 40 μ m の液晶性ポリマー層(1a)と膜厚 15 μ m の熱可塑性ポリマー層(2a)とからなる第 1 図に示す構造の複合フィルムを作製した。

実施例 4

実施例 1 の液晶性ポリマー(ポリプラスチック特製、商品名ベクトラ A900)のペレットを、

通常のTダイ押出機を用いて厚み40 μ mのフィルムに成形した。この液晶性ポリマーフィルムの表面をコロナ放電処理し、オレフィン系ホットメルト接着フィルム（倉紡製、クランベターH1730）をドライラミネート法によりラミネートし、膜厚40 μ mの液晶性ポリマー層(1a)と膜厚20 μ mの熱可塑性ポリマー層(2a)とからなる第1図に示す構造の複合フィルムを作製した。

実施例5

実施例1の液晶性ポリマーのペレットを、通常のTダイ押出機を用いて厚み40 μ mのフィルムに成形した。この液晶性ポリマーフィルムの表面をコロナ放電処理した。また液晶性ポリマーフィルム的一方の面に、無水マレイン酸変性エチレンーアクリル酸エチル共重合体（三井デュポン製、商品名HPR AR205）と、実施例1のグリシジル変性エチレンー酢酸ビニル共重合体とを、順次、押しラミネート法によりそれぞれ膜厚15 μ mに2段階でラミネートし、無水マレイン酸変性エチレンーアクリル酸エチル共重合体からなる

レンー酢酸ビニル共重合体を、他方の面に実施例3のグリシジル変性ポリエチレンを押しラミネート法によりそれぞれ膜厚15 μ mに2段階でラミネートし、液晶性ポリマー層(1c)の一方の面にグリシジル変性エチレンー酢酸ビニル共重合体からなる熱可塑性ポリマー層(2c)、他方の面にグリシジル変性ポリエチレンからなる熱可塑性ポリマー層(12c)を積層した第3図に示す構造の複合フィルムを作製した。

実施例8

実施例1の液晶性ポリマーのペレットを、通常のTダイ押出機を用いて厚み40 μ mのフィルムに成形した。この液晶性ポリマーフィルムの表面をコロナ放電処理した。また液晶性ポリマーフィルム的一方の面に、実施例1のグリシジル変性エチレンー酢酸ビニル共重合体と、実施例5の無水マレイン酸変性エチレンーアクリル酸エチル共重合体とを、押しラミネート法によりそれぞれ膜厚15 μ mに2段階でラミネートし、グリシジル変性エチレンー酢酸ビニル共重合体からなる熱可塑性

熱可塑性ポリマー層(12b)を介して、液晶性ポリマー層(1b)の片面に、グリシジル変性エチレンー酢酸ビニル共重合体からなる熱可塑性ポリマー層(2b)が積層された第2図に示す構造の複合フィルムを作製した。

実施例6

実施例1の液晶性ポリマーのペレットを、通常のTダイ押出機を用いて厚み40 μ mのフィルムに成形した。この液晶性ポリマーフィルムの表面をコロナ放電処理した。また液晶性ポリマーフィルムの両面に、実施例1のグリシジル変性エチレンー酢酸ビニル共重合体を押しラミネート法によりそれぞれ膜厚15 μ mに2段階でラミネートし、第3図に示す構造の複合フィルムを作製した。

実施例7

実施例1の液晶性ポリマーのペレットを、通常のTダイ押出機を用いて厚み40 μ mのフィルムに成形した。この液晶性ポリマーフィルムの表面をコロナ放電処理した。また液晶性ポリマーフィルム的一方の面に、実施例1のグリシジル変性エチ

レンー酢酸ビニル共重合体を、他方の面に実施例3のグリシジル変性ポリエチレンを押しラミネート法によりそれぞれ膜厚15 μ mに2段階でラミネートし、液晶性ポリマー層(1c)の一方の面にグリシジル変性エチレンー酢酸ビニル共重合体からなる熱可塑性ポリマー層(2d)を積層した。また液晶性ポリマーフィルムの他方の面に、実施例2のアルコキシシラン変性エチレンーアクリル酸エチル共重合体を押しラミネート法により膜厚15 μ mにラミネートし、熱可塑性ポリマー層(22d)を形成し、第4図に示す構造の複合フィルムを作製した。

実施例9

実施例3と同様にして、膜厚40 μ mの液晶性ポリマー層(1e)と膜厚15 μ mのグリシジル変性ポリエチレンからなる熱可塑性ポリマー層(2e)とで構成された図(A)に示す構造の複合フィルムを作製した。この複合フィルムのうち液晶性ポリマーフィルム面をコロナ放電処理した。また液晶性ポリマーフィルムの処理面に、実施例1のグリシジル変性エチレンー酢酸ビニル共重合体と、実施例1の液晶性ポリマーフィルムとをドライラミネート法によりラミネートし、膜厚15 μ mのグリシジル変性エチレンー酢酸ビニル共重合体からなる熱可

塑性ポリマー層(12e)を介して液晶性ポリマー層(11e)が積層された第5図に示す構造の複合フィルムを作製した。

比較例1及び2

実施例1で得られた未処理の液晶性ポリマーフィルム(比較例1)と、表面をコロナ放電処理した液晶性ポリマーフィルム(比較例2)を用いた。

そして、上記各実施例及び比較例で得られたフィルムのうち図に示す各熱可塑性ポリマー層(2a)(2b)(2c)(2d)(2e)にナイロン6フィルムを熱接着し、ナイロン6に対する接着強度をJIS K 6854に準じてT-剥離強度を測定したところ、表に示す結果を得た。

(以下、余白)

表

	T-剥離強度 (kgf / 25 mm)
実施例 1	2.4
実施例 2	1.2
実施例 3	2.7
実施例 4	1.8
実施例 5	2.4
実施例 6	2.4
実施例 7	2.4
実施例 8	2.5
実施例 9	2.7
比較例 1	0.1以下
比較例 2	0.1以下

表より明らかなように、各実施例の複合フィルムは、液晶性ポリマーを構成要素としながらも、熱可塑性ポリマー層を形成することにより、接着強度を著しく高めることができる。また上記結果から変性ポリオレフィンが液晶性ポリマーフィルムに対して強固に接着することが判明した。

4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第5図はそれぞれ本発明の複合フィルムの積層形態を示す概略断面図である。

(1a)(1b)(1c)(1d)(1e)(11e)

…液晶性ポリマー層、

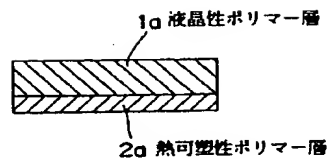
(2a)(2b)(2c)(2d)(2e)(12b)(12c)(12d)

(12e)(22d)…熱可塑性ポリマー層

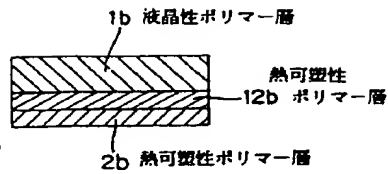
特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

代 理 人 弁理士 飯 田 充 生

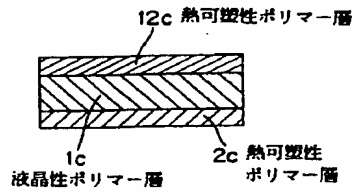
第 1 図



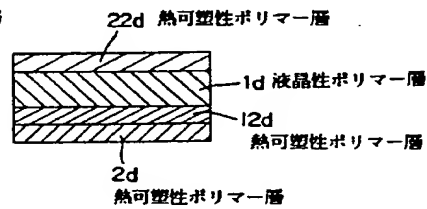
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

